UNIVERSITATEA DIN CRAIOVA

FACULTATEA DE CHIMIE

SPECIALIZAREA CHIMIA MEDIULUI

DIZOLVAREA OXIDATIVĂ A SULFURII DE PLUMB ÎN MEDIU ACID

COORDONATOR ŞTIINȚIFIC

Conf. dr. Paul CHIRIȚĂ

ABSOLVENT

Alexandrina Cristina MATEI (CONSTANTIN)

CRAIOVA

- 2008 -

Cuprins

1. Generalități 2

2. Proprietăți fizice ale sulfurii de plumb.....4

3. Efectul potențialului asupra dizolvării sulfurii de plumb în acid azotic 8

4. Comportamentul electrochimic al sulfurii de plumb în soluții apoase de acid azotic.....25

5. Studiul cuantic al mecanismelor de oxidare si dizolvare ale sulfurii de plumb.....33

1. Generalități

Sulfura de plumb (galena) este un mineral de o importanță majoră, atât din punctul de vedere al faptului că este principala sursă de plumb, dar şi datorită faptului că este un material semiconductor utilizat în electronica optică.

În țara noastră galena se găseşte în combinație cu: ZnS (blenda), FeS_2 (pirita), $CuFeS_2$ (calcopirita).

Sulfurile minerale prezintă implicații deosebite asupra mediului înconjurător, fiind o cauză majoră a acidifierii sistemelor apoase care intră în contact cu exploatările miniere. Drept urmare s-a depus un efort susținut pentru a înțelege proprietățile fizice şi electrochimice ale sulfurii de plumb.

Deşi electrochimia galenei şi structura suprafeței acesteia au primit o atenție deosebită, trăsăturile de bază ale comportamentului electrochimic nu sunt încă pe deplin înțelese iar proprietățile ei de suprafață ramân un subiect controversat.

În urmă cu aproximativ 75 de ani, sulfura de plumb (semiconductor) a fost folosită pentru construirea receptoarelor radio din care cu ajutorul

unor sârme de cupru, o pereche de căşti şi o cutie metalică se putea construi o “galenă", un aparat de radio primitiv, care funcționa pe anumite frecvențe.

Plumbul obținut din galenă este folosit la fabricarea bateriilor de maşini şi a blindajelor contra radiațiilor din laboratoarele de cercetări nucleare.

Nu de mult timp se folosea benzina cu tetraetil plumb dar nu se mai foloseşte deoarece provoacă intoxicația cu plumb numită saturnism.

Intoxicația acută cu plumb poate da dureri abdominale intense, diaree, vărsături, iar intoxicația cronică, care în timp este letală subiecților afectați, poate fi identificată prin apariția unui chenar albăstrui în jurul gingiilor persoanelor afectate.

2. Proprietăți fizice ale sulfurii de plumb

Aspect: pulbere neagră sau cristale cu luciu metalic argintiu

Punct de topire: 1113,9°C

Punct de fierbere: 1281,1°C (sublimare)

Presiunea vaporilor: 10 mm Hg la 975°C

40 mm Hg la 1048°C

400 mm Hg la 1221°C

Densitate: 7,57 - 7,59 g/cm^3

Indice de refracție: 3,921

Duritate pe scara Mohs: 2,5 – 2,75

Solubilitate: solubil în acid azotic, acid hidrocloric diluat

insolubil în alcool, hidroxid de potasiu

Stabilitate chimică: stabil în condiții de temperatură şi presiune normale

S-a constatat că:

-0,01244 g de sulfură de plumb sunt solubile în 100 ml apă la o temperatură de 20°C

Legatura ionică se întâlneşte la compuşii formaţi din elemente cu caracter chimic opus:

- un metal (capabil să cedeze electroni)

- un nemetal (capabil să accepte electroni)

În concluzie între atomul de plumb (metal) şi atomul de sulf (nemetal) se formează o legatură ionică iar PbS se prezintă sub forma unui cristal ionic care cristalizează într-o rețea cubică în nodurile căreia se găsesc ionii de Pb^{2+} care alternează cu ionii de S^{2-}.

Fiecare ion de Pb^{2+} este înconjurat de 6 ioni de S^{2-} şi fiecare ion de S^{2-} de alți 6 ioni de Pb^{2+}; galena are o structură cubică cu fețe centrate.

Raportul dintre numărul ionilor cu sarcini de semn contrar este 1:1, astfel că în ansamblu cristalul este neutru din punct de vedere electric.

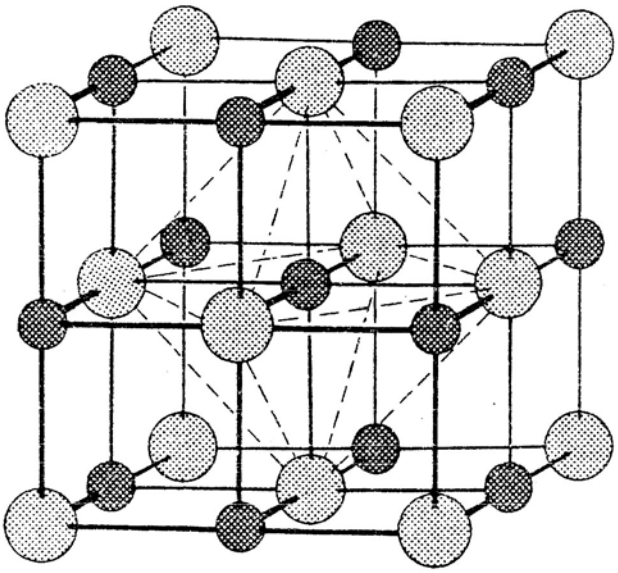


Figura 1. Structura cristalină a galenei

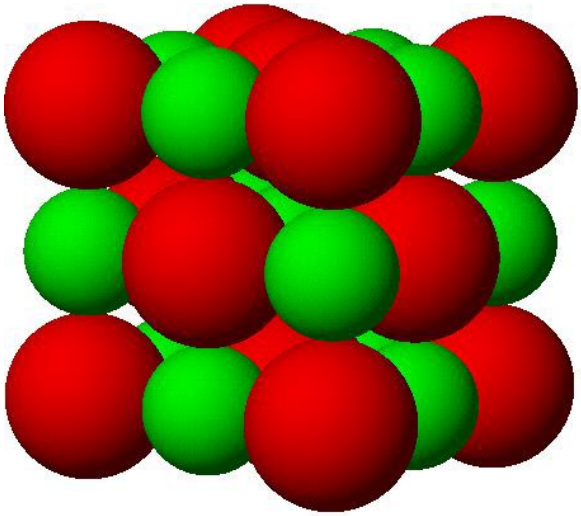


Figura 2. Structura compactă a cristalului de sulfură de plumb

Comportarea la lovire: Sub acțiunea unei forțe exterioare, prin lovire, un cristal ionic se sfărîmă în cristale mai mici; este casant. Aceasta se explică prin faptul că sub acțiunea unei forțe exterioare, planele de ioni se

deplasează astfel încât la un moment dat ionii de acelaşi semn din plane vecine se apropie mult unii de alții, iau naştere forțe de respingere, care duc la spargerea cristalului în fragmente mai mici.

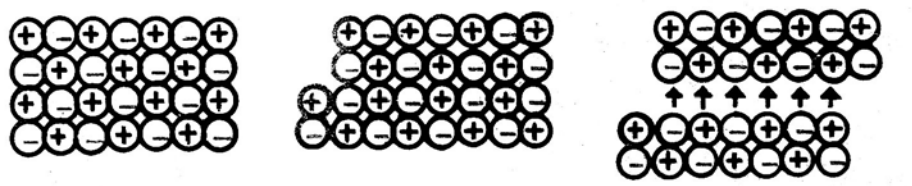


Figura 3. Sfărâmarea unui cristal ionic de PbS prin lovire

3. Efectul potențialului asupra dizolvării sulfurii de plumb în acid azotic

Câteva metode care folosesc acid azotic au fost propuse şi testate în vederea procesării mineralelor pe bază de sulfuri, dar se pare că niciuna dintre aceste metode nu şi-a găsit aplicație comercială.[1]

Un important neajuns al dizolvării sulfurilor minerale în soluții de acid azotic îl constituie oxidarea sulfurii atât la sulf elementar cât şi la sulfat, în cele mai multe cazuri în părți aproape egale. Acest lucru conduce la o mărire a consumului de acid azotic.

Deşi sulfura de plumb este aproape complet descompusă de o soluție de HNO_3 2M, la 90°C, aproximativ 50% din plumb rămâne în reziduuri ca $PbSO_4$.[2]

Cinetica şi mecanismul dizolvării sulfurilor metalice în mediu de acid azotic şi formarea sulfului şi a sulfaților sunt puțin înțelese. Se pare că producerea de sulfat creşte odată cu o mărire a concentrației de acid azotic.[3]

Fierul, cuprul şi ionii de argint accelerează dizolvarea sulfurilor metalice în acid azotic, ca de altminteri şi în alte medii oxidative.[5]

S-au efectuat calcule ale vitezei de dizolvare a plumbului din galenă în funcție de potențialul de electrod, folosind galenă policristalină obținută din Muzeul Geologic al Siberiei Centrale. Aceasta conține mai puțin de 0,1% impurități ca fier, zinc, cupru şi argint.

Materialul a fost de tip "n". Electrozii au fost tăiați în formă de disc pentru a obține mostre cilindrice de 8 mm diametru şi au fost îmbibați în teflon.

Cuprul a fost depus electrochimic din soluții de acid sulfuric pe partea opusă a suprafeței de lucru a electrodului pentru a favoriza contactul ohmic. Suprafețele electrozilor au fost polizate cu o hârtie de SiC, tamponate cu hârtie de filtru şi clătite cu apă dublu distilată.

Potențialul de electrod a fost raportat la potențialul unui electrod saturat de Ag/AgCl. S-a folosit un voltmetru SVA-1BM, cu un electrod disc rotativ, viteza rotației discului fiind în mod normal de 1900 min^{-1}.

Pentru a examina cinetica dizolvării electrodului disc rotativ şi pentru a observa prezența plumbului s-a utilizat spectroscopia de absorbție

atomică. Viteza de dizolvare a fost calculată din curba cantității de plumb dizolvat în funcție de timp pentru perioade cuprinse între 15 şi 180 minute.

Curentul care străbate electrodul a fost înregistrat de către un aparat special şi integrat ulterior pentru a determina sarcina ce a trecut prin electrod.

Nu a fost facută nici o încercare de eliminare a oxigenului înainte sau în cursul testelor. Reziduurile (de obicei 5% solide) au fost amestecate cu un agitator magnetic. După fiecare test s-a făcut o determinare a concentrației de plumb din faza apoasă, reziduurile solide de sulfură de plumb au fost filtrate, spălate, uscate şi analizate.

3.1 Cinetica dizolvării electrodului de PbS

Viteza de dizolvare a plumbului, W, în funcție de potențialul electrodului disc rotativ, ținut constant de-a lungul experimentelor, utilizând un potențiostat, se poate observa în figura 4.

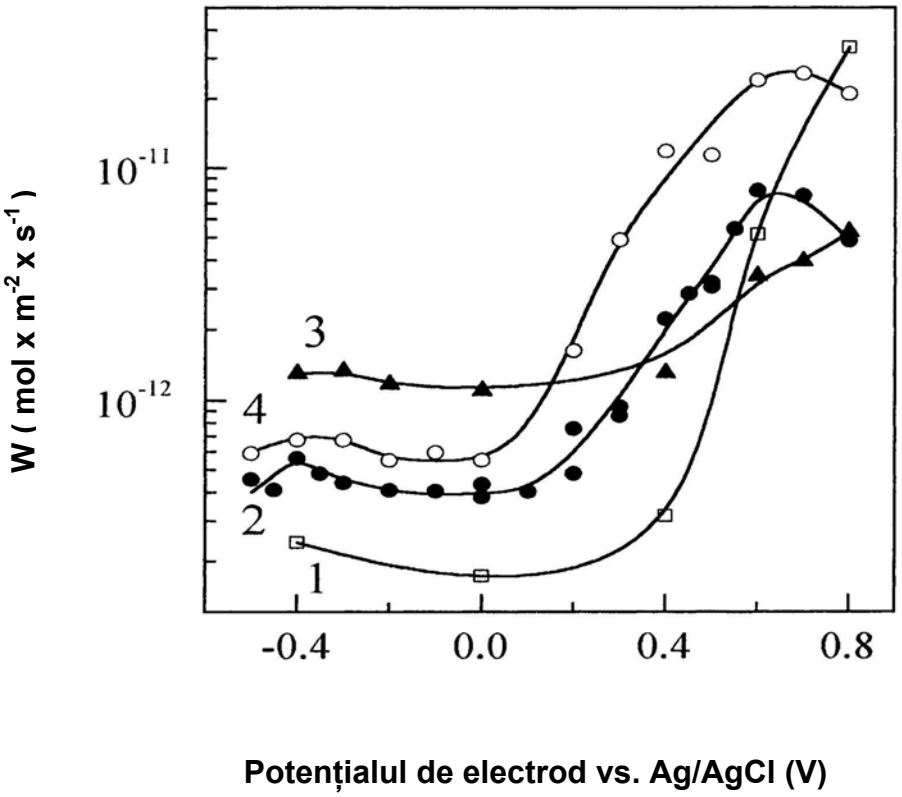


Figura 4. Dizolvarea plumbului în funcție de potențialul electrodului disc rotativ de sulfură de plumb (1900 min^{-1}) în:

(1) HNO_3 0,5 M

(2) HNO_3 1 M

(3) HNO_3 2 M

(4) soluții de HNO_3 1 M şi $Fe(NO_3)_3$ 0,01 M la temperatură de 40°C

Viteza de dizolvare a crescut încet odată cu descreşterea potențialului de la +0,1 V la – 0,4 V, unde PbS se dizolvă dupa un mecanism neoxidativ

$$PbS + 2H^{+} \rightarrow Pb^{2+} + H_2S$$

şi se mai poate observa o creştere la -0,4 V. Dizolvarea accelerează, odată cu creşterea concentrației acidului azotic.

Dizolvarea oxidativă a sulfurii de plumb se intensifică pe măsură ce potențialul de electrod creşte către valori pozitive, începând cu aproximativ 0,2 V.

La valori mai mari de 0,4 V, curentul anodic scade mult pentru câteva secunde pentru ca mai apoi să prezinte câteva maxime; masa plumbului dizolvat în timpul primului interval este de asemenea cea mai mare (figura 5).

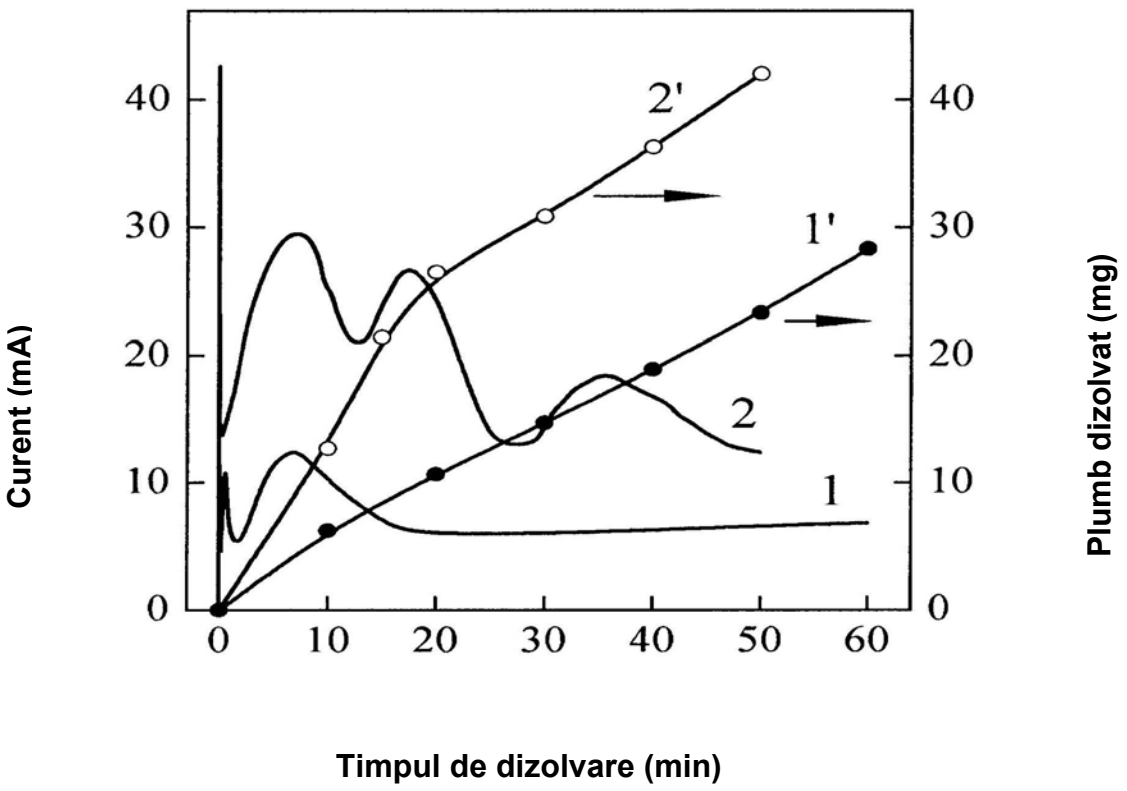


Figura 5. Cronoamperogramele tipice şi plumbul dizolvat în funcție de timp pentru oxidarea electrodului disc rotativ de sulfură de plumb (1900 min^{-1}) în HNO_3 1 M:

1- la un potențial de 0,5 V

2- la un potențial de 0,8 V

Micile adaosuri de azotat feric accelerează procesul de dizolvare a plumbului peste întreaga scară de potențial. Reprezentările grafice W în funcție de 1/T sunt de obicei nelineare pentru pantele anodice, indicând că energia de activare efectivă se schimbă şi, prin urmare, etapele determinante

de viteză se schimbă şi ele, odată cu ridicarea temperaturii la un potențial constant de electrod.

Numărul de electroni n_e eliberați pentru un atom de plumb creşte la potențiale mai mari sau egale cu 0,5 V şi de asemenea în prezența ionilor de Fe^{+3} (figura 6).

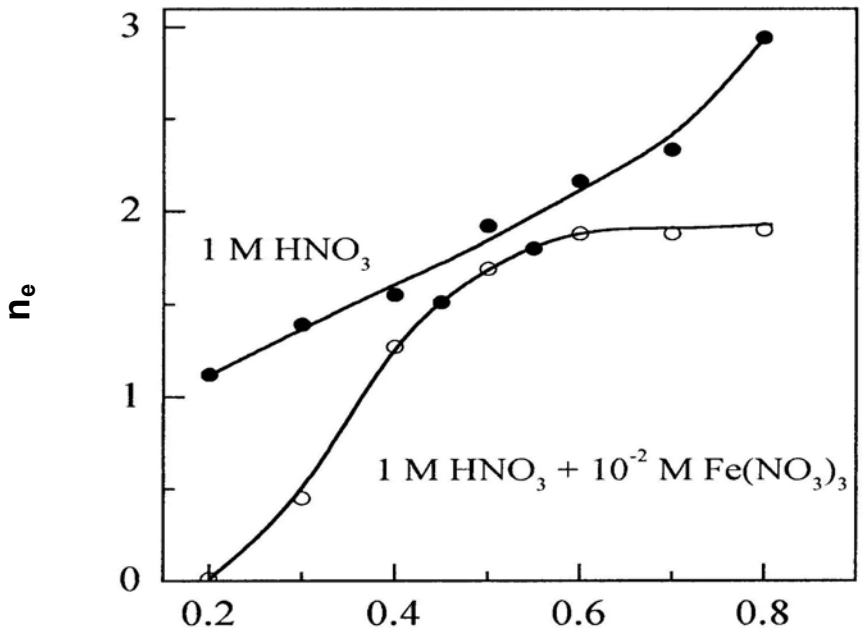


Figura 6. Numărul de electroni n_e consumați pentru ionii de Pb^{2+} cedați în timpul dizolvării electrodului disc rotativ de sulfură de plumb pentru o perioadă de 60 de minute, la o temperatură de 40°C.

Figurile diferă în funcție de condițiile experimentale, astfel n_e a fost găsit cu valori de 2,3 ; 2,7 şi 3,2 după oxidarea PbS la potențiale de electrod de 0,4 ; 0,6 şi 0,8 V, în HNO_3 1M, la temperatura de 20°C pentru o perioadă de 10 minute.

Sulfura de plumb ar putea fi oxidată direct de către HNO_3 sau Fe^{3+} pe cale chimică:

$$PbS + (2x + 1)\ NO_3^- + 4H^+ = (1-x)Pb^{2+} + (1-x)S^0 + xPbSO_4 + (2x+1)\ NO + 2H_2O$$

$$PbS + 2Fe^{3+} = Pb^{2+} + S^0 + 2Fe^{2+}$$

sau anodic (pe cale electrochimică), ceea ce înseamnă aplicarea unui anumit voltaj

$$PbS = Pb^{2+} + S^0 + 2e$$

$$PbS + 4H_2O = Pb^{2+} + SO_4^{2-} + 8H^+ + 8e^-$$

Se acceptă în general că oxidarea în mediul apos a sulfurilor metalice se produce pe calea mecanismului electrochimic, implicând reacții adverse de cuplu ale reducerii catodice a unui oxidant (tabelul 1) şi oxidarea anodică a PbS asemenea ultimelor două reacții de mai sus. Pentru sistemul aflat în studiu, rolul oxidanților (Fe^{3+}, NO_3^-) pare sa fie mult mai complex decât modul în care ionii de Fe^{3+} afectează cinetica chiar la potențiale constante de electrod.

Tabelul 1. Potențialele standard de electrod, E_0, pentru câteva reacții la temperatura de 25°C

Nr.crt.	**Reacția chimică**	**E_0 (V)**
1	$Fe^{3+} + 3 = Fe^{2+}$	0,57
2	$NO_3^- + 4H^+ + 3e = NO + 2H_2O$	0,76
3	$NO_3^- + 3H^+ + 2e^- = HNO_2 + H_2O$	0,74
4	$NO_3^- + 2H^+ + e^- = NO_2 + H_2O$	0,60
5	$HNO_2 + H^+ + e^- = NO + H_2O$	0,78
6	$S^0 + 2H^+ + 2e^- = H_2S$	-0,03
7	$SO_4^{2-} + 10\ H^+ + 8e^- = H_2S + 4H_2O$	0,11

3.2 Dizolvarea galenei sub formă de pulbere

Asemenea mostrelor compacte în condițiile unui circuit deschis,dizolvarea galenei sub formă de pulbere este mai degrabă lentă, produce H_2S şi devine mai rapidă pe masură ce concentrația de HNO_3 creşte (figurile 7 şi 8)

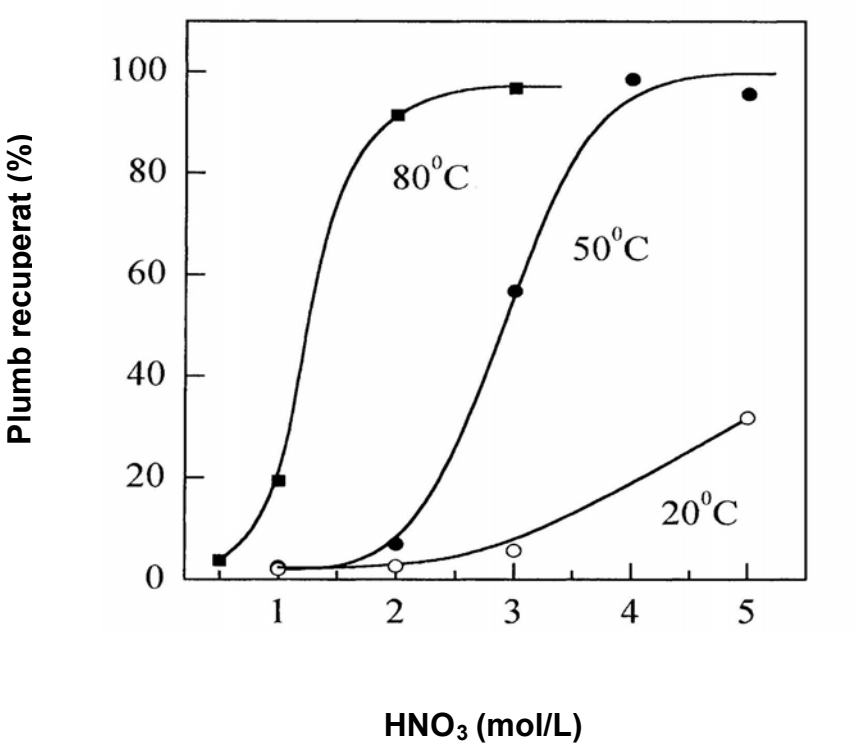


Figura 7. Efectul concentrației inițiale de HNO_3 la recuperarea plumbului din galena sub formă de pulbere în timp de 60 de minute, la diferite temperaturi (5 % solid)

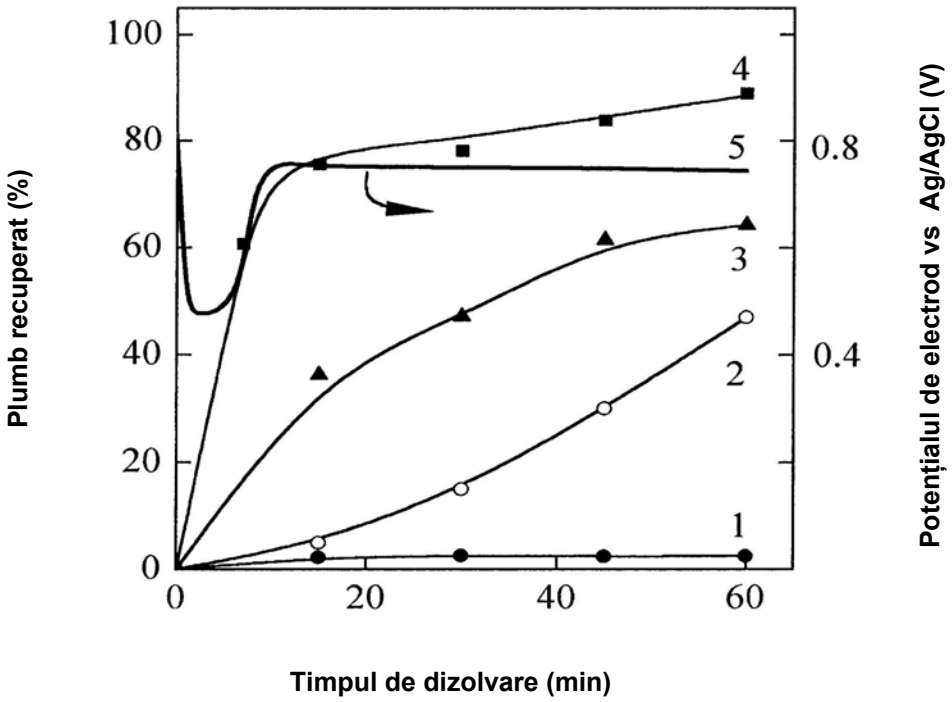


Figura 8. Dizolvarea galenei în diferite soluții de acid azotic:

1 - HNO_3 1 M

2 - HNO_3 3 M

3 - HNO_3 5 M

4 - HNO_3 1 M şi $Fe(NO_3)_3$ 0.01 M

5 - potențialul electrodului de platină în HNO_3 1 M şi $Fe(NO_3)_3$ 0.01 M, la temperatura de 50°C (5 % solid)

Recuperarea plumbului este mai mică de 60% în HNO_3 3 M la temperatura de 40°C şi de numai 30% în HNO_3 5 M la 20°C, dar tinde să se anuleze în soluții mai concentrate de acid şi la temperaturi mai mari.

Dizolvarea galenei accelerează rapid în prezența nitratului feric, aproape toate sulfurile de plumb transformându-se în S^0 (figura 8).

Acidul azotic este un agent oxidant în timp ce ionii Fe^{3+} şi/sau Fe^{2+} acționează drept catalizatori (figura 9).

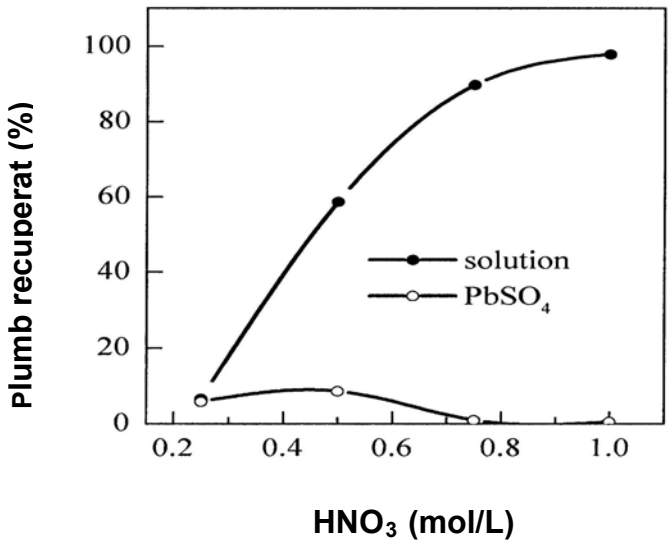


Figura 9. Efectul concentrației inițiale de HNO_3 la dizolvarea galenei sub formă de pulbere în soluții de $Fe(NO3)_3$ 0,025 M; concentrația totală a ionilor NO_3^- a fost ajustată cu $NaNO_3$ 1 M, la temperatura de 50°C într-un timp de 60 de minute (5 % solid).

3.3 Separarea plumbului

Recuperarea plumbului din soluții de acid azotic fără adăugare de ioni Fe^{3+} este în general mai mare când se foloseşte galenă pură. Diferența devine evidentă în funcție de timp şi de corelarea care există între cantitatea de plumb dizolvat şi potențialul măsurat de către electrodul de platină.

Un exemplu tipic este dat în figura 10. La început viteza de dizolvare nu este mare şi potențialul de electrod este cuprins între 0.3 şi 0.35 V. După 30 de minute, potențialul se măreşte la 0.4 V şi 0.5 V, dizolvarea se accelerează rapid şi recuperarea plumbului ajunge la 90% în câteva minute. Atunci când potențialul atinge 0.7-0.8 V dizolvarea încetineşte, iar o parte a plumbului din mediul apos precipită sub formă de sulfat de plumb $PbSO_4$.

Este destul de uşor să se obțină descompunerea aproape totală a galenei dar nu se poate evita producerea unei distribuții în proporții egale ale plumbului între soluția lichidă şi reziduurile solide. De exemplu, mai mult de 95% din descompunerile sulfurii de plumb au loc în HNO_3 2 M la temperatură de 50°C pentru un timp de 15 minute şi aproximativ 50% din plumb se transformă în sulfat de plumb insolubil.

Mici adaosuri de ioni de fier trivalent au o influență minoră asupra cineticii, probabil din cauza faptului că întreaga concentrație conține carbonat feros $FeCO_3$, deja solubil în acid, şi cantitați de ioni de Fe^{2+} şi Fe^{3+}, care apar în electrolit încă de la începutul procesului, concentrația ionilor de Fe^{3+} crescând în timp. Mai mult, creşterea bruscă a vitezei de dizolvare (după aproximativ 30 de minute) poate fi datorată unui anumit echilibru atins între ionii de Fe^{3+} şi Fe^{2+}, atunci când nitratul începe să oxideze Fe^{2+} la Fe^{3+} la viteze mari.

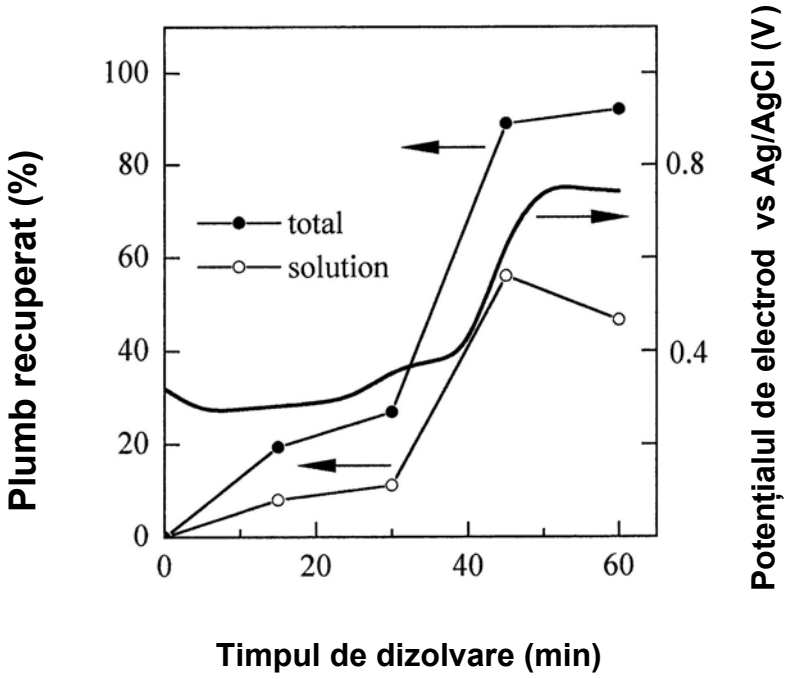


Figura 10. Recuperarea plumbului şi variația potențialului electrodului de platină în procesul de dizolvare a plumbului. Concentrația inițiala de acid azotic a fost de 1 mol/L, la temperatura de 50°C (5 % solid)

3.4. Concluzii

Rezultatele de mai sus lămuresc faptul că interacțiunea sulfurii de plumb cu acidul azotic are loc în mod evident pe baza unui mecanism neoxidativ, eliberând H_2S şi impunând un potențial redus pentru electrodul de PbS. Hidrogenul sulfurat reduce uşor acidul azotic; aceasta impune o acumulare gradată de NO, NO_2 în faza gazoasă şi HNO_2 şi alte specii azotoase în electrolit.

$$3H_2S + 2NO_3^- + 2H^+ = 3S^0 + 2NO(g) + 4H_2O$$

$$2NO(g) + O_2(g) = 2NO_2(g)$$

$$2NO_2(g) + H_2O = HNO_2 + NO_3^- + H^+$$

Despre acidul azotos se ştie că e un oxidant mult mai puternic decât acidul azotic şi implicarea sa duce la oxidarea sulfurilor incluzând formarea de sulfați:

$$PbS + (8-6x)\ HNO_2 + 2xH^+ = xPb^{2+} + xS^0 + (1-x)PbSO_4(s) + (8-6x)NO(g) + (4-2x)H_2O$$

şi indică faptul că întregul proces apare pe calea oxidarii.[6]

Viteza dizolvării galenei şi a formării sulfurii de plumb depinde de potențialul de electrod. Diferența de potențiale masurată utilizând electrozi de Pt şi PbS se datorează proprietăților semiconductoare ale electrozilor dar

şi lacunelor din stratul de suprafață al galenei. Mai mult, despre aceste proprietăți se crede ca variază ca rezultat al timpului şi al modificărilor dependente de potențial, al compoziției şi al structurii suprafeței sulfurii de plumb, fiind responsabile, în particular, pentru întarzierea oxidării anodice la potențiale de electrod mai mari de 0,7 V. Cu toate acestea curentul anodic este încă puternic la aceste potențiale.

Cea mai rapidă eliberare a plumbului pentru mostrele minerale a avut loc într-un mediu de filtrare cu ioni de fier trivalent într-o perioadă scurtă când potențialul electrodului de platină este cuprins între 0,4 şi 0,8 V.

Este posibil ca efectul surprinzător de puternic al azotatului feros asupra oxidării PbS să poată fi explicat astfel: cuplul Fe^{3+}/Fe^{2+} este foarte bine cunoscut pentru curenții foarte ridicați de schimb, astfel Fe^{3+} este rapid redus la suprafața galenei, producând lacune în banda de valență (sau extragând electroni din banda de conducție) şi facilitând oxidarea anodică a PbS. Adăugând azotat feros are loc o accelerare a dizolvării plumbului chiar la potențiale de electrod cu stare fixă. Pe de altă parte, ionii de fier divalenți apăruți sunt oxidați de acidul azotic astfel:

$$3Fe^{2+} + NO_3^- + 4H^+ = 3Fe^{3+} + NO(g) + 2H_2O$$

Concentrațiile excesive de NO^-_3 oferă regenerarea ionilor ferici în mod instantaneu în preajma suprafeței sulfurii de plumb, în special sub forma ionilor de plumb, atât în mediu apos cât şi în mediul solid, catalizând reacția.[7]

Aşadar, cuplurile Fe^{3+}/Fe^{2+} acționează ca un mediator de transfer de electroni, care schimbă mecanismul de dizolvare într-unul electrochimic, accelerând interacțiunile catodice şi anodice şi de asemenea întregul proces. Aceasta oferă oportunitați interesante pentru dezvoltarea unei metode de procesare a amestecurilor pe bază de sulfură de plumb.

4. Comportamentul electrochimic al sulfurii de plumb în soluții apoase de acid azotic

Gradul de oxidare (anodica) a PbS variază în mod considerabil în soluții diferite, în ciuda faptului că elementul sulf este principalul produs de oxidare,

$$PbS \rightarrow Pb^{2+} + S^0 + 2e^-$$

în timp ce curbele catodice sunt aproape similare.[8]

Dandapani şi Ghali au sugerat că fenomenul de pasivare apare datorită formării succesive a sulfului cristalin, a clorurii de plumb şi a sulfatului de plumb.[9]

$$PbS + 4H_2O \rightarrow PbSO_4 + 8H^+ + 8e^-$$

S-a presupus că natura anionului din compoziția electrolitului influențează viteza de solubilizare a plumbului prin formarea unui strat de suprafață cu deficiență în metal.

$$PbS + L \rightarrow xPb^{2+} + Pb_{1-x}S + L + 2xe^-$$

care este responsabil pentru pasivarea sulfurii metalice.[10]

Un grup de cercetători de la Institutul de Chimie şi Chimie Tehnologică din Krasnoyarsk şi de la Institutul de Chimie Anorganică din Novosibirsk, Rusia, au realizat aceste experimente pentru a sesiza rolul pe care îl au modificările stratului de suprafață în ceea ce priveşte cinetica oxidării sulfurii de plumb.

S-a lucrat cu galenă policristalină obținută din Muzeul Siberiei Centrale (originară din Taimyr) ce conține mai puțin de 0,1% impurități de fier, zinc, cupru şi argint.

Electrozii au fost tăiați din eşantioane minerale masive pentru a obține mostre cu dimensiuni aproximative de 4 mm x 5 mm x 5 mm. Cuprul a fost depozitat electrochimic pe partea opusă a suprafeței de lucru a eşantionului, iar apoi sârma subțire de cupru a fost lipită pe învelişul de cupru. Toate eşantioanele au fost introduse în teflon, cu fața de lucru a electrodului expusă.

Înainte de experimente, suprafața electrodului a fost pregatită prin polizare cu o hârtie de SiC, tamponată cu hârtie de filtru şi clatită cu apă dublu distilată. După fiecare experiment electrozii uzați de galenă au fost din nou polizați şi reutilizați. După ce electrozii au fost scoşi din electrolit, au fost clătiți cu apă şi transferați într-o cameră a unui microscop electronic

REMMA-202M. Electrozii au fost în contact cu aerul 2-3 minute. Experimentele au fost realizate cu un potențiostat PI-50-1, echipat cu un programator PR-8 şi un sistem de înregistrare X-Y. Soluțiile au fost preparate din reactivi chimici de calitate şi apă dublu distilată. Pentru eliminarea oxigenului din soluții a fost utilizat argonul.

Au fost făcute şi experimente folosind sulfură de plumb de origine necunoscută, dar nu s-au putut observa decât diferențe minore în ceea ce priveşte comportamentul diferitelor eşantioane pe care s-au efectuat teste.

Ca electrod de referință a fost folosit electrodul saturat de argint Ag/AgCl. Electroliții folosiți au fost soluții de diferite concentrații de HNO_3.

Se încearcă în figura 12, prin voltmetrie, observarea unor diferențe de potențial folosind ca electrolit HNO_3 1M la diferite temperaturi (30, 40, 60 şi 80°C).

Se remarcă faptul că maximul A_1 (80°C) creşte mult mai rapid decât maximul A_2 (60°C), lucru datorat creşterii temperaturii.

Energiile aparente de activare E_A, obținute prin determinări cronoamperometrice au următoarele semnificații: energia de activare

scăzută este legată de dizolvarea anodică "activă" (pentru potențiale de electrod cuprinse între 0,4 şi 0,6 V) iar o energie de activare mai mare face referire la o zona "pasivă" (pentru un potențial mai mare de 0,65 V).

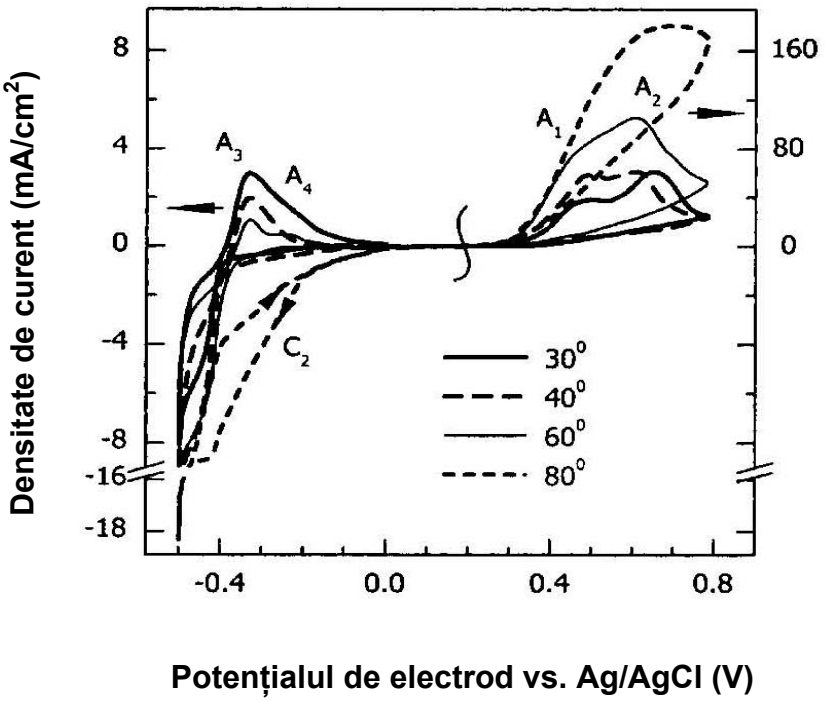


Figura 12. Efectul temperaturii asupra voltametriei în cazul sulfurii de plumb în HNO_3 1M.

La creşterea concentrației de acid azotic de la 0,1M la 2M (figura 13), vârful A_2 se schimbă către potențiale mai puțin pozitive, având o înălțime maximă în acidul azotic cu o concentrație cuprinsă între 0,5M şi 1M, în timp ce vârful A_1 creşte ferm odată cu maximul A_3.

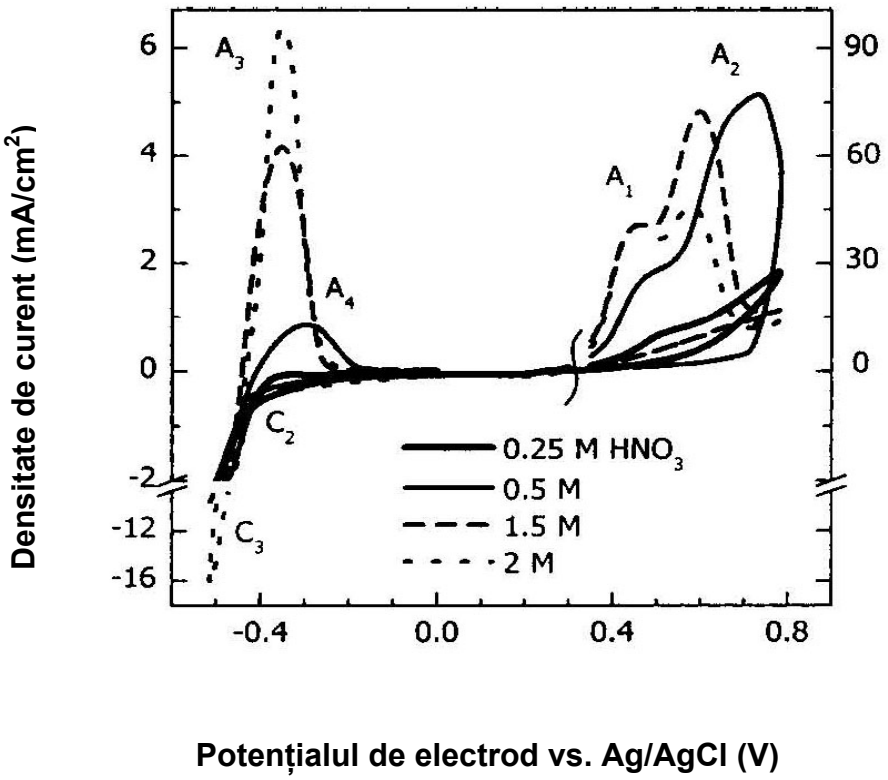


Figura 13. Efectul concentrațiilor de HNO_3 în voltamograma sulfurii de plumb

Micrografia suprafețelor electrozilor de sulfură de plumb în mediul de HNO3 1 M la diferite potențiale de electrod este redată în figura 14.

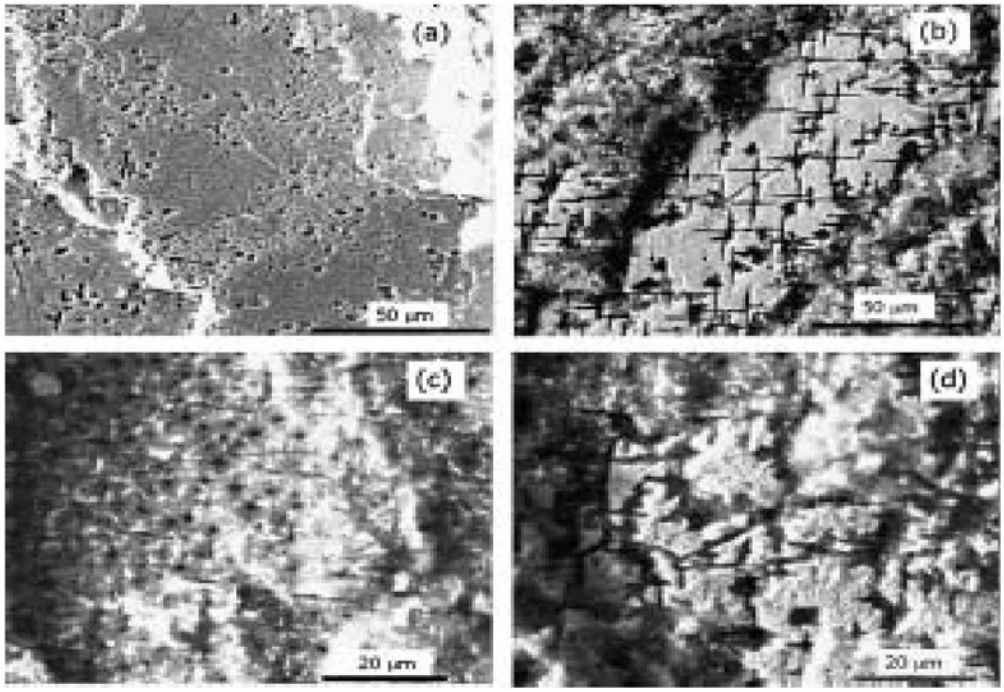


Figura 14. Imaginile microscopiei scanării electronice a electrozilor de sulfură de plumb oxidați în HNO_3 1M curbă anodică la:

a) 0,5 V b) 0,7; c) 0,8 V; d) 0,8 V

La potențiale de 0,4 V, lacune cu diametrul cuprins între 100 şi 500 nm sunt puțin perceptibile. Acestea devin din ce în ce mai multe la un potențial de electrod de 0,5 V aşa cum se poate vedea în figura 14 a .

Dupa ce potențialul de scanare se extinde la 0,6 şi 0,7 V, suprafața este acoperită cu lacune înguste ce se intersectează la mai puțin de 500 nm lățime şi 1000-5000 nm în lungime, având adâncituri rotunjite. Formațiunea

de lacune gravate este orientată în cateva direcţii asemănătoare unei structuri cristaline şi sub formă de bare.

E important de reţinut faptul ca oxidarea în contact cu aerul, iniţiala descompunere, şi reducerea catodică a PbS la plumb se produce în mod preferenţial de-a lungul mai multor direcţii. Pentru curba limitată la 0,8 V, produsele acoperă o parte semnificativă a suprafeţei şi dezvoltă lacune rotunjite până la 1000 nm în diametru, în loc de a dezvolta forme alungite (figura 14 c).

Fragmentele reziduale ale structurii obţinute la potenţiale pozitive mai scăzute se pot observa în câteva locuri în figura 14 d.

Concluzii

Acest studiu demonstrează corelarea dintre comportamentul anodic, schimbările de topografie ale suprafeţei şi compoziţia sulfurii de plumb. Suprafeţele, care sunt inactive în oxidarea anodică arată ca facilitează transformarea redox Pb^{2+} / Pb^{0} la potenţiale de electrod negative.

Abordarea dezvoltată ca o alternativă la explicaţiile tradiţionale este bazată pe presupunerea naturală ca stratul de reacţie dezordonat al

semiconductorului ar trebui considerat similar cu calcogenitele necristaline, caracteristicile speciale ale acestora fiind asociate în mod normal cu corelarea centrilor de energie a doi electroni negativi. Defectele predominante de tip donor formate mai degrabă în structuri rigide ale stratului de reacție sunt considerate a fi la limita densității lacunelor şi ar reduce mobilitatea purtătorului, astfel reprimând oxidarea PbS şi favorizând depunerea plumbului metalic în cursul ciclului de potențial.

5. Studiul cuantic al mecanismelor de oxidare şi dizolvare ale galenei

Mecanismele propuse pentru oxidarea şi dizolvarea galenei (PbS) rămân incerte, asa cum sunt menționate de literatura de specialitate. În acest studiu a fost testată capacitatea de realizare din punct de vedere termodinamic a câtorva mecanisme posibile folosind calcule de chimie cuantică semiempirica, aplicate unei suprafețe perfecte de sulfură de plumb.

Adsorbția O_2 molecular şi H_2O a fost examinată atât în medii gazoase cât şi în medii apoase. Oricum, adsorbția disociativă a O_2 a fost posibilă din punct de vedere termodinamic şi au rezultat 2 atomi de oxigen legați adiacent pe diagonala atomilor de sulf, cu atomii de oxigen orientați de-a lungul diagonalei.

Adsorbtia de H^+ şi mecanismele de dizolvare posibile au fost examinate în mediu apos iar acestea fac referire la sistemele care includ H^+ adsorbit atât de doi cât şi de patru atomi sulf ce înconjoară suprafața centrală a plumbului, dar nu au fost considerate viabile energetic.

Dizolvarea ce a rezultat din protonarea atomilor de sulf pentru a forma $H_2S_{(g)}$ nu a fost posibilă, aceasta indicând formarea probabilă a unei suprafețe bogată în sulf, în condiții oxidative în mediu acid.

Dizolvarea anoxică în mediul acid a fost de asemenea studiată. Dizolvarea care coincide cu formarea de H_2SO_4 şi Pb^{2+} x 6 H_2O este viabilă din punct de vedere energetic.

Tipurile de suprafață observate pentru galena supusa unui proces de dizolvare oxidativa au fost studiate utilizând mai multe tehnici incluzând :

- microscopia TEM [11]

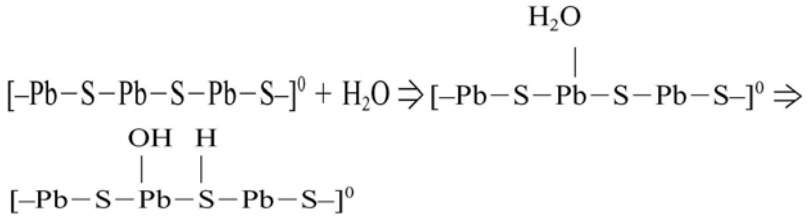
- spectroscopia fotoelectronică cu raze X [12]

- spectroscopia FTIR [13] şi determinarea potențialului zeta [14]

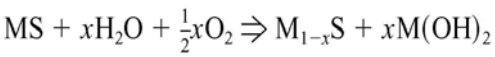
Calculele chimiei cuantice descriu primii paşi ai oxidării în medii apoase la nivel atomic şi dizolvarea în medii apoase în condiții acide, în prezența sau absența O_2. Discuția de mai jos, prin urmare, nu caută inhibarea precipitatului de sulfat de plumb $PbSO_4$ sau PbO, nici formarea polisulfurilor sau a elementului sulf, toate acestea aparând doar după un număr considerabil de reacții de oxidare/dizolvare.

Modelele de suprafață complexe au fost utilizate pentru a descrie adsorbția suprafețelor oxizilor metalici hidratați şi s-a explicat formarea grupurilor de suprafață hidroxil.[15]

S-a bănuit că anumite complexe similare au loc la suprafața sulfurilor metalice hidratate cum ar fi galena [16], de aici rezultând următorul mecanism de hidratare:



La expunerea în aer şi în soluții apoase, hidroxizii se formează pe suprafețele sulfurilor minerale: [17]

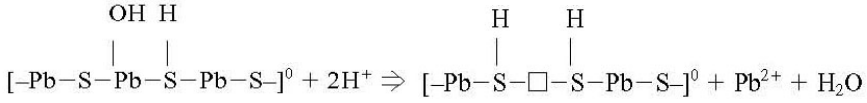


M - reprezintă orice metal.

La oxidarea galenei în aer în decursul unei zile se formează o sulfură bogată în sulf, acoperită cu un strat de hidroxid de plumb, oxizi de plumb şi carbonat de plumb.

Se admite că la suprafață are loc un proces de schimbare ionică între protoni şi ionii metalului, rezultând formarea unei suprafețe cu deficiență în metal.

□ - indică absența unui atom



A fost propusă o reacție similară [19] în care adsorbția oxigenului şi reacția apei cu suprafața galenei să dea naştere aceleiaşi structuri de suprafață, aşa cum este indicată în ecuația reacției chimice de mai sus.

Sulfatul apare după perioadă îndelungată de oxidare de 5 ore la toate valorile de pH. Un studiu de oxidare anodică a galenei la valorea pH-ului egală cu 1, de asemenea menționează o suprafață deficiență în metal.

Hsieh şi Huang au descoperit ca viteza dizolvării plumbului descreşte rapid odată cu mărirea pH-ului [20]. S-a sugerat ca viteza de dizolvare este mult mai mare în condiții acide, comparând-o cu condițiile alcaline ale suprafeței protonate, $PbSH_2^{2+}$, ceea ce declanşează procesul de dizolvare. În absența oxigenului a fost propus următorul mecanism :

$$PbSH_2^{2+} \Rightarrow Pb^{2+} + H_2S$$

si în prezenta O_2

$$PbSH_2^{2+}(s) + 2O_2 \Rightarrow PbSH_2^{2+} \cdot 2O_2(s) \Rightarrow Pb^{2+} + SO_4^{2-} + 2H^+$$

Despre procesul de dizolvare în solutie alcalină s-a demonstrat a fi extrem de lent.

$$n(PbS) + 2O_2 \Rightarrow (n-1)(PbS) + Pb^{2+} + SO_4^{2-}$$

Din studii experimentale s-a constatat că dizolvarea sulfurii de plumb la valori ale pH-ului între 5, 7 şi 9 este mai lentă în absența azotului decât în

absența oxigenului. Dizolvarea prin eliminarea aerului este considerată cea mai rapidă metodă de dizolvare.

Metoda parametrică 3 (PM3) [21] este o metodă de câmp compatibilă, luând în calcul atât respingerea electrostatică cât şi schimbul de stabilizare a stărilor stimulate cu electroni ai aceluiaşi spin, iar toate integralele calculate sunt evaluate cu aproximație. Această metodă utilizează un set de bază strict de un orbital *s* şi trei orbitali *p* (p_x, p_y şi p_z) pentru fiecare atom şi ignoră integralele suprapuse parțial în ecuația dată.

Căldura standard de formare ΔH°_f calculată este definită drept suma energiilor electronice (E_{elec}), energia repulsiei nucleu - nucleu a sistemului (E_{nuc}), energia totală a atomilor izolați din sistem (E_{isol}) şi energia atomilor din sistem, în special cei cu statut de referință termodinamic (E_{atom}):

$$\Delta H_f^{\circ} = E_{elec} + E_{nuc} + \sum_A E_{isol}(A) + \sum_A E_{atom}(A)$$

Atat E_{isol} cat şi E_{atom} depind numai de tipul de atom dar nu şi de interacțiunile dintre atomi sau de geometria sistemului.

Căldura standard de reacție ΔH°_r poate fi calculată din căldura formării reactanților (A şi B), izolați unul fată de celălalt, şi căldura formării produşilor de reacție (A) şi (B):

$$\Delta H^{\circ}_{r} = \Delta H^{\circ}_{f}(A + B) - [\Delta H^{\circ}_{f}(A) + \Delta H^{\circ}_{f}(B)]$$

O valoare negativă a căldurii standard de reactie indică o reacție favorabilă. Efectele entropiei nu au fost luate în considerare, deoarece sunt pur şi simplu imposibil de evaluat. Este posibil ca aceste contribuții ale entropiei să afecteze rezultatul final al reacției iar acea reacție ar putea avea loc chiar dacă ΔH°_{r} indică contrariul. De exemplu dizolvarea poate apărea datorită contribuțiilor entropiei, chiar în termeni nefavorabili de entalpie, atât cât activitatea ionică rezultată a produsului este mică. În mod adițional ΔH°_{r} nu indică cinetica reacției şi nu oferă nicio informație despre faptul că o reacție se va produce rapid sau lent.

5.1 Validarea dimensiunii clusterilor

Calculele au fost făcute pentru a determina cea mai corectă reprezentare a suprafeței galenei. Este necesar ca suprafața sa fie suficient de mare pentru a exclude efectele marginii pentru ca pot apărea rezultate eronate datorate atomilor de la marginea clusterului.

A fost ales ca model un cluster cu 3 straturi, fiecare strat fiind alcătuit din 36 de atomi (stoechiometria este $Pb_{54}S_{54}$). Formarea locurilor vacante,

migrarea de suprafață a atomilor şi adsorbția tipurilor de suprafață par cu toate sa afecteze structura electronică si, prin urmare, distribuția spatială a celui de-al doilea strat atomic. Din aceste motive s-a ales să se lucreze cu 3 straturi având optimizate primele două straturi de suprafață.

Au fost efectuate calcule ale căldurii standard de reacție ΔH°_{r} dintr-un agregat de sulfura de plumb format din 6 x 6 x 4 atomi cu 4 straturi dense în care au fost eliminați S^{2-} şi Pb^{2+} şi dintr-un un agregat format din 8 x 8 x 3 atomi în care au fost adaugați atomi protoni.

ΔH°_{r} calculată pentru aceste reacții este dată în tabelul 1.

În cazul unui cluster de 6 x 6 x 4 atomi, la eliminarea Pb^{2+} căldura standard de reacție scade cu 22 kJ/mol față de un cluster de 6 x 6 x 3 atomi iar la eliminarea S^{2-} căldura standard de reacție creşte cu 15 kJ/mol.

Apar chiar mai puține variații în ceea ce priveşte ΔH°_{r} pentru adsorbția de H^{+} într-un cluster de 8 x 8 x 3, comparat cu unul de 6 x 6 x 3, cu 7 kJ /mol mai puțin în cazul adiției de H^{+} suprafeței de plumb şi cu 4 kJ/ mol mai puțin în cazul adăugării H^{+} suprafeței de sulf.

Dimensiunea clusterului (atomi)	**ΔH°_{r} (kJ/mol)**	**Reacția chimică**	**Modificări făcute la suprafața PbS**
6 x 6 x 3	+ 1678	$[\text{-Pb–S–Pb–S–Pb–S-}]^{0} \rightarrow [\text{-Pb–S–□–S–Pb–S-}]^{2-} + Pb^{2+}$	eliminarea de Pb^{2+}
	+ 1979	$[\text{-Pb–S–Pb–S–Pb–S-}]^{0} \rightarrow [\text{-Pb–S–Pb–□–Pb–S-}]^{2+} + S^{2-}$	eliminarea de S^{2-}
	- 681	$[\text{-Pb–S–Pb–S–Pb–S-}]^{0} + H^{+} \rightarrow [\text{-Pb–S–}\overset{\overset{H}{\mid}}{\text{Pb}}\text{–S–Pb–S-}]^{1+}$	adiția unui proton pe suprafața atomului de plumb
	-938	$[\text{-Pb–S–Pb–S–Pb–S-}]^{0} + H^{+} \rightarrow [\text{-Pb–S–Pb–}\overset{\overset{H}{\mid}}{\text{S}}\text{–Pb–S-}]^{1+}$	adiția unui proton pe suprafața atomului de sulf
6 x 6 x 4	+ 1656	$[\text{-Pb–S–Pb–S–Pb–S-}]^{0} \rightarrow [\text{-Pb–S–□–S–Pb–S-}]^{2-} + Pb^{2+}$	eliminarea de

			Pb^{2+}
	+ 1994	$[\text{-Pb–S–Pb–S–Pb–S-}]^0 \rightarrow [\text{-Pb–S–Pb–}\square\text{–Pb–S-}]^{2+} + S^{2-}$	eliminarea de S^{2-}
8 x 8 x 3	- 688	$[\text{-Pb–S–Pb–S–Pb–S-}]^0 + H^+ \rightarrow [\text{-Pb–S–}\overset{\overset{H}{\mid}}{\text{Pb}}\text{–S–Pb–S-}]^{1+}$	adiția unui proton pe suprafața atomului de plumb
	- 942	$[\text{-Pb–S–Pb–S–Pb–S-}]^0 + H^+ \rightarrow [\text{-Pb–S–Pb–}\overset{\overset{H}{\mid}}{\text{S}}\text{–Pb–S-}]^{1+}$	adiția unui proton pe suprafața atomului de sulf

Talelul 2. Variația căldurii standard de reacție în funcție de modificările făcute la suprafața sulfurii de plumb

Se pare că din aceste calcule clusterul de 6 x 6 x 3 este cea mai apropiată bază de la care ar trebui începute studiile asupra mecanismelor dizolvării galenei. Nicio mărire a zonei de suprafață şi nici densitatea nu cauzează o deviație semnificativă, în termenii adiției sau eliminării de atomi.

5.2 Hidroliza

Adsorbirea şi disocierea apei la suprafața galenei a fost examinată cu ajutorul chimiei cuantice. Aceste calcule au fost efectuate atât în faza gazoasă cât si în faza apoasă şi prezintă interes atât în cazul oxidării în prezența aerului cât şi oxidării şi dizolvării în mediu apos. Inițial a fost plasată o moleculă de H_2O la o distanță orizontală de 2 Å deasupra suprafeței galenei, cu un atom de oxigen centrat deasupra unui atom de plumb sau de S.

Adăugarea unei molecule de apă la suprafața unui atom de plumb este uşor nefavorabilă atât în faza gazoasă cât şi în faza apoasă. Luând în considerare posibila dimensiune a erorii inerentă acestor calcule este posibilă interacțiunea H_2O cu atomii de plumb la suprafață în mod favorabil. Atomul de oxigen îşi măreşte distanța față de cel de plumb de la

2.0 Ắ la 2,9 Ắ atât în mediu gazos cât şi în mediul apos. Ataşarea unei molecule de apă la suprafața atomului de sulf se aşteaptă a fi nefavorabilă în faza apoasă şi este incertă în faza gazoasă. Distanța finală între sulf si hidrogen este de peste 3,5 Ắ atât în mediu gazos cât şi apos, indicând că între molecula de apă şi suprafață apare doar o interacțiune redusă.

Căldura de reacție pentru adsorbția la disocierea completă a apei este nefavorabilă în ambele faze – lichidă şi gazoasă, cu toate că în ambele cazuri se formează legături puternice între HO-Pb si H-S.

Aceste rezultate indică faptul că absorbția disociativă a apei nu apare în cazul suprafețelor perfecte ale galenei.

5.3 Dizolvarea anoxică

În cadrul dizolvarii anoxice calculele au fost efectuate numai în mediul apos.

În toate cazurile H^+ a fost inițial plasat la 1Ắ deasupra suprafeței atomilor de plumb sau sulf.

Protonarea suprafeței atomului de plumb a fost examinată în faza apoasă şi a fost clasificată drept nefavorabilă având caldura standard de

reacție (în faza lichidă) egală cu 183 Kj/mol pe când protonarea în faza apoasă pe o suprafața a atomului de sulf este favorabilă.

Pe baza calculelor efectuate a fost indentificat un nou mecanism de dizolvare anoxic al Pb^{2+} în mediu acid, viabil din punct de vedere energetic. Acest mecanism este alcătuit din adsorbția de suprafață a 3 protoni, care înconjoară un atom de plumb situat în centrul suprafeței, care este înlocuit ulterior de către un alt proton. Suprafața inițială neprotonată şi aflată în stare de inactivitate este prezentată în figura 15 a. Suprafața după o singură protonare poate fi observată în figura 15 b, dupa a doua protonare în figura 15 c si după cea de-a treia protonare în figura 15 d. Figura 15 f prezintă structură finală, cu cel de-al patrulea proton umplând locul vacant al Pb^{2+}.

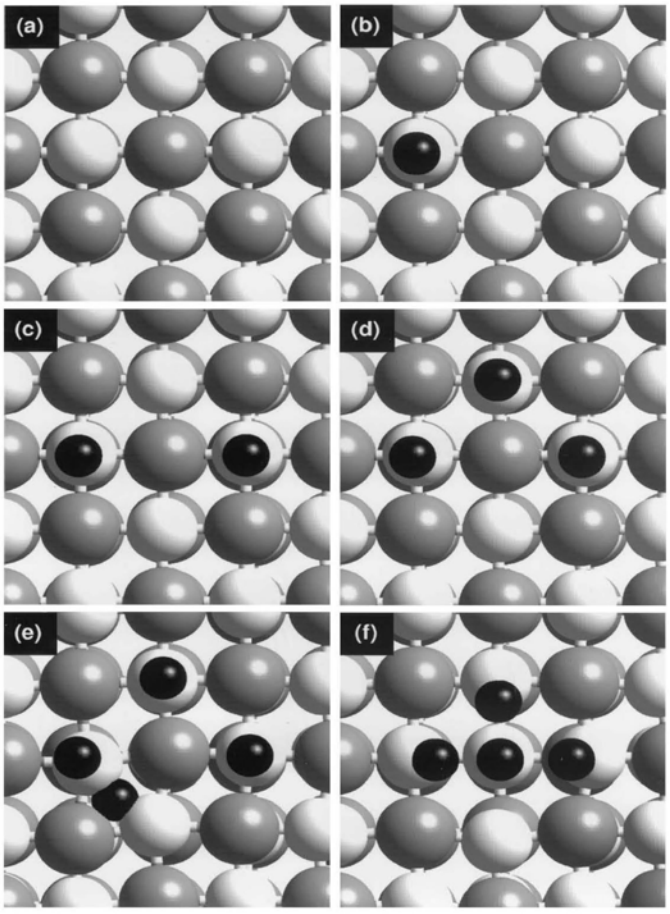


Figura 15. În cazul modelelor de tip cluster este creat un mecanism ce duce la apariția unei suprafețe de PbS bogată în sulf, într-o soluție apoasă de acid. Atomii de plumb sunt gri, cei de sulf sunt albi iar atomii de hidrogen sunt negri.

(a) vedere de deasupra clusterului a primelor două straturi de atomi

(b), (c), (d) au fost adăugați unul, doi şi respectiv trei protoni

(e) arată structura de legatură (tranziție) rezultând energia de activare unde al patrulea proton penetrează stratul al doilea (de sub primul strat)

(f) arată structura finală în seriile în care protonul interstițial este prezentat în (e) şi împins catre atomul central de plumb în afara stratului de suprafața al structurii pentru a forma specia apoasă $Pb(H_2O)^{6+}$

Pentru a testa dacă valoarea energiei de activare este rezonabilă, un proton a fost plasat în spațiul dintre doi atomi de S, unul dintre cei doi fiind protonat iar celalalt nu, învecinându-se cu atomul de plumb de suprafață al galenei. Atât primei cât şi celei de-a doua poziții a stratului atomic li s-a permis relaxarea, exceptând protonul interstițial. Căldura standard de reacție în faza lichidă necesară pentru a forma această structură a fost calculată şi s-a obținut o valoare de 109 kJ/mol. Este o valoare rezonabilă pentru faza apoasă, astfel oferind dovezi despre fezabilitatea acestui mecanism pentru dizolvarea Pb^{2+} la suprafața galenei.

5.4 Dizolvarea oxidativă

Calculele au fost continuate, atât în faza gazoasă cât şi apoasă, pentru a identifica cum oxigenul poate sa adsoarbă şi să dizolve suprafața galenei. Aceste calcule au relevanță atât pentru oxidarea în faza gazoasă şi lichidă cât şi pentru dizolvarea oxidativă în faza apoasă.

Când oxigenul este poziționat inițial orizontal la 1 Å deasupra suprafeței si echidistant între atomii adiacenți de plumb şi sulf, adsorbția moleculei de oxigen este nefavorabilă, atât în faza gazoasă cât şi apoasă. Disocierea ei ulterioară este de asemenea estimată ca fiind nefavorabilă. Daca se utilizează oxigenul în stare de triplet, structurile rezultate sunt întotdeauna mai puțin stabile decât dacă este folosit ca singlet.

Au fost examinate 4 structuri posibile : oxigenul molecular, situat la 1 Å deasupra suprafeței, poziționat în diagonală fie între doi atomi de plumb fie între doi atomi de sulf (distanța dintre atomul de suprafața şi oxigen este de 1,79 Å) şi doi atomi de oxigen plasați diagonal la 1 Å direct deasupra a doi atomi de plumb sau sulf. În cazurile în care oxigenul a fost asociat cu plumb fie în stare moleculară, fie în stare de dizovare, structurile rezultante au fost mai puțin stabile decât structurile inițiale, de ex. oxigenul molecular nu va fi adsorbit nici în faza apoasă nici în cea gazoasă, sau dacă acest lucru se va întampla el nu va disocia.

În opoziție, oxigenul molecular plasat în diagonală între doi atomi de sulf disociază spontan. Cei doi atomi de oxigen rezultați sunt legați diagonal în mod opus atomilor de sulf şi sunt orientați unul către celălalt cu aceleaşi dimensiuni ale legăturii atât în faza gazoasă cât şi apoasă de 1,72 Å

5.5 Concluzii

Calculele chimiei cuantice au fost utilizate pentru a determina probabilitatea termodinamică a potențialelor reacții implicate în oxidarea si dizolvarea galenei din suprafete perfecte. Aceste reacții au fost comparate utilizând caldurile de reacție calculate din căldurile de formare ale produsilor si reactanților implicati în proces.

Adsorbția protonului la suprafața prin atomul în faza apoasă este favorabilă acolo unde adsorbția pe suprafata atomului de plumb nu este favorabilă. Adăugarea a doi protoni la suprafața unui atom de sulf nu este energetic favorabilă astfel dominând dizolvarea.

Adăugarea treptata a 4 protoni la atomii de sulf care înconjoară un atom central de plumb a fost considerata din punct de vedere energetic favorabila. Căldura reacției se micşorează la fiecare noua adăugare datorită creşterii repulsiei dintre grupurile de suprafață ale protonilor.

A fost examinată dizolvarea Pb^{2+} din diverse suprafețe protonate. Singurul mecanism anoxic de dizolvare în mediu acid favorabil din punct de vedere energetic a fost identificat prin înlocuirea unui cation de Pb^{2+} central cu 3 atomi de sulf protonați de către un proton.

Despre energia de activare a acestui proces se bănuieşte că este asociată cu penetrarea protonului în primul strat atomic al galenei. Pentru acest proces s-a calculat o energie de activare de aproximativ 100 kJ/mol. Dizolvarea ulterioară a unuia dintre atomii protonați de sulf si H_2S nu a fost gasită viabilă, astfel indicând formarea probabilă a unei suprafețe bogate în sulf, în condiții anoxice din mediul acid.

Bibliografie

[1] Bjorling, G., Kolta, G.A., 1964. Oxidizing leach of sulphide concentrates and other materials catalyzed by nitric acid. VII Int. Mineral Processing Congr., Part III. Gordon and Breach Sci. Publ., New York, pp. 127-138.

[2] Kholmogorov, A.G., Mikhlina, E.V., Pashkov, G.L., Patrushev, V.V., Drozdov, S.V., Zryachikh, L.V., 1998. Effect of temperature and nitric acid concentration on the breakdown of lead concentrate. Russ. J. Appl. Chem. 71, 363-366.

[3] Droppert, D.J., Shang, Y., 1995. The leaching behaviour of nickeliferous pyrrhotite concentrate în hot nitric acid. Hydrometallurgy 39, 169-182.

[4] Flatt, J.R., Woods, R., 2000. Oxidation of pyrite în nitric acid solutions: relation to treatment of refractory gold ores. In: Woods, R., Doyle, F. (Eds.), Electrochemistry în Mineral and Metal Processing V. The Electrochem. Soc, Pennington, NJ, pp. 152-163.

[5] Mulak, W., 1987. The catalytic action of cupric and ferric ions în nitric acid leaching of Ni_3S_2. Hydrometallurgy 17, 201-214.

[6] Novoselov, R.I., Makotchenko, E.V., 1999. Oxygen as an ecologically compatible agent for oxidation of non-ferrous and noble metals and sulfide minerals. Chem. Sustainable Dev. 7,321 -330.

[7] Ottley, C.J., Davison, W., Edmunds, W.M., 1997. Chemical catalysis of nitrate reduction by iron (II). Geochim. Cosmochim. Acta 61, 1819-1828.

[8] Pratt, A.R., Nesbitt, H.W., and Muir, I.E. *Geochim. Cos-mochim. Acta,* 1994, vol. 58, p. 5147.

[9] Chanturiya, V.A. and Vigdergauz, V.E., *Elektrokhimiya sul'fidov: Teoriya i praktika flotatsii* (The Electrochemistry of Sulfides: A Theory and Practical Applications of Flotation), Moscow: Nauka, 1993.

[10] Pratt, A.R. and Nesbitt, *H.W.,Am. J. Sci.,* 1997, vol. 297, p. 807.

[11] Kim B. S., Hayes R. A.., Prestidge C. A.. Ralston J., and Smart R. St.C. (1995) Scanning Tunneling Microscopy Studies of galena: The Mechanisms of Oxidation în Aqueous Solution. *Langmuir* 11**,** 2554-2562.

[12] Fornasiero D., Li., Ralston J., and Smart R. St. C (1994a) Oxidation of Galena Surfaces : I X-Ray Photoelectron Spectroscopic and Dissolution Kinetics Studies, J. Coll. Inter. Sci. 164, 333-344 .

[13] Prestige C. A. Ralston J., and Smart R. St. C (1993) The role of cyanide în the interaction of ethyl xanthate with galena. *Coll. Surf. A : Physicochem, Eng. Asp.* 81, 103-119.

[14] Fornasiero D., Li F., and Ralston J. (1994b) Oxidation of galena: II Electrokinetic Study. *J. Coll. Inter. Sci.* 164, 345-354.

[15] Westall J. C. (1986) Reactions at the oxide-solution interface: Chemical and electrostatic models. în *Geochemical processes at Mineral Surfaces* (eds. J. A. Davis and K. F. Hayes), pp. 54-78. American Chemical Society, Washington DC.

[16] Sun Z. X., Forsling W., Ronngren W., and Sjoberg S. (1991) Surface reactions în aqueous metal sulfide systems. *Int. J. Min. Proc.* 33, 83-93

[17] Prestidge C. A. Thiel A. G., Ralston J., and Smart R. St. C. (1994) The interaction of ethyl xanthate with copper (II)-activated zinc sulphide: kinetic effects. *Coll. Surf. A: Physicochem, Eng. Asp*. 85, 51-58.

[18] Buckley A. N. and Woods R. (1984) An X-ray photoelectron spectroscopic study of the oxidation of galena. *Appl. Surf. Sci* 17, 401-414.

[19] Eadington P. and Prosser A. P. (1969) Oxidation of lead sulphide în aqueous suspensions. Transactions of the Institution of Mining and Metallurgy. Section C: *Min. Proc. Ext. Metall*. 78, C74-C82.

[20] Hsieh Y. H. and Huang C. P. (1989) The dissolution of PbS(s) în dilute aqueous solutions, *J. Coll. Inter. Sci.* 131, 537-549.

[21] Stewart J. J. P. (1989) Optimization of parameters for semiempirical methods., *J. Comp. Chem*. 10, 209-220.